

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3903218 A1

⑳ Aktenzeichen: P 39 03 218.3
㉑ Anmeldetag: 3. 2. 89
㉒ Offenlegungstag: 24. 8. 89

⑥ Int. Cl. 4:
C08K 5/51
C 09 K 15/32
// C08K 5/53,5/52
(C08J 5/18,
C08L 23:12)D01F 6/0
6

Behördenzeichen

DE 3903218 A1

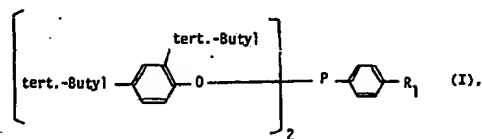
③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
15.02.88 GB 03439/88

㉑ Anmelder:
Sandoz-Patent-GmbH, 7850 Lörrach, DE

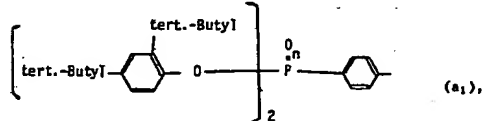
㉑ Erfinder:
Kehri, Jean-Paul, Arlesheim, CH; Wolf, Rainer, Dr.,
Allschwil, CH

⑤4 Stabilisatoren für polymere organische Verbindungen

Stabilisatoren für polymere organische Verbindungen, die
30 bis 80 Gewichtsprozent einer Verbindung der Formel I



worin R_1 Wasserstoff, Methyl, unsubstituiertes Phenyl oder
eine Gruppe der Formel a_1

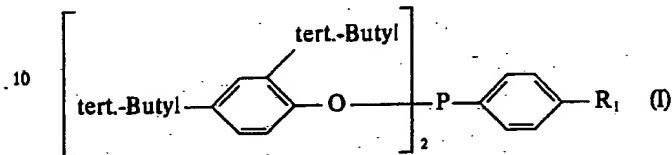


worin n null oder 1 ist,
bedeutet, und 20 bis 70 Gewichtsprozent einer organischen
Phosphit-Verbindung enthalten.

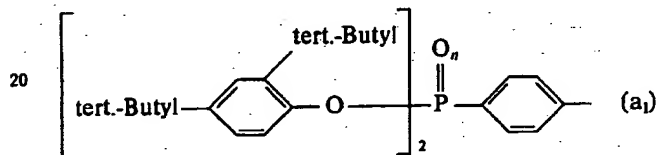
DE 3903218 A1

Beschreibung

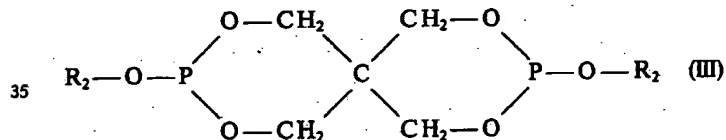
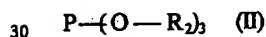
Es wurde gefunden, daß man polymere, organische Verbindungen sehr wirkungsvoll, insbesondere gegen Vergilben und den in der Folge auftretenden Abbau, stabilisieren kann, wenn man diesen in der Masse einen Stabilisator aus 30 bis 80 Gewichtsprozent einer Verbindung der Formel I



worin R_1 Wasserstoff, Methyl, unsubstituiertes Phenyl oder eine Gruppe der Formel a_1



worin n null oder 1 ist, bedeutet, und 20 bis 70 Gewichtsprozent einer organischen Phosphit-Verbindung beimischt. Bevorzugte Phosphite entsprechen der Formel II oder III,



worin alle R_2 unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C_{1-22} -Alkyl oder gegebenenfalls bis zu 3 lineare oder verzweigte C_{1-4} -Alkylgruppen, vorzugsweise Methyl und/oder tert.-Butyl tragendes Phenyl bedeuten.

Insbesondere bevorzugte organische Phosphite sind z. B. Tris-(2,4-di-tert.-butylenphenyl)-phosphit, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Bis-(2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythryl-di-phosphit, Bis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-pentaerythryl-diphosphit und Distearylpentaerythryl-diphosphit.

Diese Stabilisatoren-Gemische werden im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 1,0, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent, bezogen auf die zu stabilisierenden polymeren organischen Verbindungen, eingesetzt.

Vorzugsweise bestehen die Stabilisatoren aus 40 bis 70, insbesondere 40 bis 60 Gewichtsprozent einer Verbindung der Formel I und 60 bis 30, insbesondere 60 bis 40 Gewichtsprozent einer organischen Phosphit-Verbindung.

Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren können zusätzlich Antioxidantien, z. B. sterisch gehinderte phenolische Antioxidantien, Schwefel-enthaltende- oder Aminoryl-Antioxidantien enthalten. Die letzteren Verbindungen sind pro Gewichtsteil Phosphor-enthaltender Stabilisatoren im allgemeinen in Mengen zwischen 0,5 und 2 Gewichtsteilen vorhanden.

Bevorzugte phenolische Antioxidantien sind z. B.: Octadecyl-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat, Pentaerythryl-tetrakis-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat, 1,3,5-tris-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-isocyanurat, 1,1,3-Tris-(5'-tert.-butyl-4'-hydroxy-2'-methylphenyl)-butan, 1,3,5-Tris-(Tris-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxybenzyl)-mesitylen und Äthylenglykol-bis-[3,3-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat].

Bevorzugte Aminoaryl-Antioxidantien sind z. B.: N,N'-Dinaphthyl-para-phenyldiamin und N,N'-Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionamid.

Bevorzugte Schwefel-enthaltende Antioxidantien sind z. B.: Di-tridecyl-3,3'-thiodipropionat, Di-lauryl-3,3'-thiodipropionat, Di-lauryl-3,3'-thiodipropionat, Di-stearyl-3,3'-thiodipropionat, Methan-tetrakis-(methylen-3-hexyl-thiopropionat) und Di-octadecyl-disulfid.

Als weiteres Additiv zu den erfindungsgemäßen Stabilisatoren kommt z. B. α -Tocopherol (Vitamin E) in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren eignen sich vorzugsweise für alle Polyolefine (z. B. Hoch- und Niederdruck-Polyäthylen, Polypropylen), Polyisobutylen, Poly-4-methylpenten und die Copolymeren aus diesen Kunststoffen. Ferner sind sie auch wirksam zum Stabilisieren von Polystyrol (und seinen Copolymeren), ABS, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyacetat (POM), Polyacrylaten, Polyacrylnitril, Polyacrylamid, PVC, Polyvinyl-

idenchlorid, Polyamiden, Polyestern, Polyäthern, Polythioäthern und Thioplasten, Polycarbonaten, Polyurethan, Cellulose-Derivaten, Maleinsäure-, Melamin-, Phenol-, Anilin-, Furan-, Carbamid-, Epoxid- und Silikon-Harzen.

Die erfindungsgemäß modifizierten polymeren organischen Materialien können auch noch z. B. flammhemmende Mittel, Antistatika, UV-Absorber, UV-Stabilisatoren, Weichmacher, Nukleimittel, Metall-Desaktivatoren, Biocide, Füller und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäß verwendeten Stabilisatoren können in jedem Stadium der Verarbeitung der polymeren organischen Verbindungen diesen zugemischt werden: vor, während und nach der Polymerisation bzw. Polykondensation. Sie können tel quel, fest oder geschmolzen, in Lösung (vorzugsweise als 10- bis 80gewichtsprozentige Lösungen), als z. B. 10- bis 90gewichtsprozentiges Konzentrat (Masterbatch) mit dem zu stabilisierenden oder einem mit diesem verträglichen Kunststoff verwendet werden.

Im allgemeinen werden die erfindungsgemäß verwendeten Stabilisatoren in die Schmelze des zu stabilisierenden Materials eingebracht, was z. B. in einem Extruder oder in einer Schmelzspinnmaschine durchgeführt wird. Danach werden die Kunststoffe z. B. zu Folien, Rohren, Fasern, Fäden, Schäumen und anderen Formstücken verarbeitet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Stabilisatoren eignen sich insbesondere für Fasern und Folien aus Polypropylen.

Beispiel 1

Man bereitet eine Lösung von

1,0 g Kalziumstearat,
1,0 g Pentaerythryl-tetrakis-3-(3'-5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat,
0,4 g Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-diphenylen-diphosphonit,
0,4 g Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit und
0,2 g Bis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-diphenyl-phosphoit

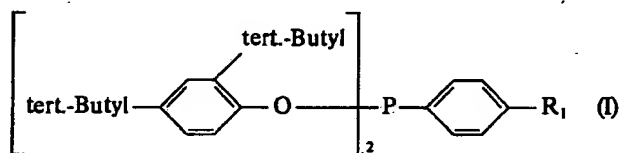
in 25 ml Aceton. Diese Lösung wird zu 1000 g Polypropylenpulver gegeben und 5 Minuten bei 400 Umdrehungen pro Minute in einem Mischer behandelt. Danach wird das Gemisch 30 Minuten bei 50°C getrocknet, in ein Göttfert-Extrusimeter (mit einer 20-mm-Schraube, Kompression 1:3, Durchmesser/Länge-Verhältnis = 1:20) eingebracht und, auf 270°C erhitzt, mehrmals extrudiert. Dabei wird nach jedem Extrudieren der Melt-Flow-Index (MFI) bei 230°C/2,16 kp gemessen und als Charakteristikum für die stabilisierende Wirkung ausgewertet.

Beispiel 2 bis 4

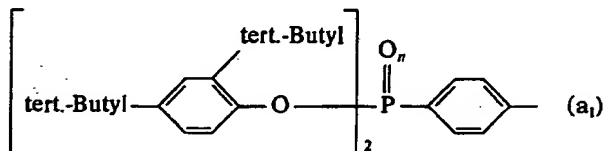
Anstelle der 0,4 g Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit wendet man nur 0,2 g dieser Verbindung und (Bsp. 2) 0,2 g Tris-(nonylphenyl)-phosphit, (Bsp. 3) 0,2 g einer 4:6-(Gewichtsteile)Mischung von α -Tocopherol und Tris-(nonylphenyl)-phosphit und (Bsp. 4) 0,2 g einer 2:4:4-(Gewichtsteile)Mischung von α -Tocopherol, Di-tridecyl-3,3'-thiodipropionat und Trilauryl-phosphit.

Patentansprüche

1. Stabilisatoren für polymere organische Verbindungen, die 30 bis 80 Gewichtsprozent einer Verbindung der Formel I

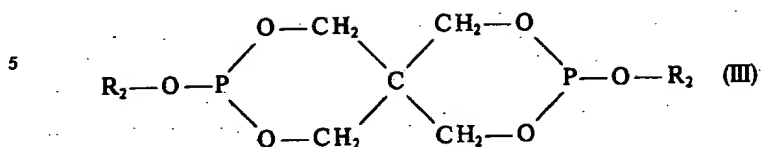
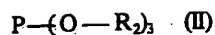


worin R_1 Wasserstoff, Methyl, unsubstituiertes Phenyl oder eine Gruppe der Formel a_1



worin n null oder 1 ist, bedeutet, und 20 bis 70 Gewichtsprozent einer organischen Phosphit-Verbindung enthalten.

2. Stabilisatoren für polymere organische Verbindungen gemäß Anspruch 1, worin die organische Phosphit-Verbindung der Formel II oder III entspricht



10
 worin alle R_2 unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes C_{1-22} -Alkyl oder gegebenenfalls bis zu 3 lineare oder verzweigte C_{1-4} -Alkylgruppen, vorzugsweise Methyl und/oder tert.-Butyl tragendes Phenyl bedeuten.

15
 3. Stabilisatoren für polymere organische Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, die 40 bis 70, vorzugsweise 40 bis 60 Gewichtsprozent einer Verbindung der Formel I und 60 bis 30, vorzugsweise 60 bis 40 Gewichtsprozent einer organischen Phosphit-Verbindung enthalten.

4. Stabilisatoren für polymere organische Verbindungen, die zusätzlich pro Gewichtsteil des Stabilisatoren-Gemisches gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, 0,5 bis 2 Gewichtsteile eines oder mehrerer bekannter Antioxidantien enthalten.

20
 5. Konzentrat von Stabilisatoren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, das 10 bis 80 Gewichtsprozent eines Gemisches von Stabilisatoren, und 90 bis 20 Gewichtsprozent eines oder mehrerer Lösungsmittel, der zu stabilisierenden polymeren, organischen Verbindung, oder einer mit dieser verträglichen Verbindung und gegebenenfalls Antioxidantien enthält.

25
 6. Die mindestens ein Stabilisator-Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in Mengen von 0,01 bis 1,0, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gewichtsprozent enthaltenden polymeren organischen Verbindungen.